

Получение оксида марганца из карбонатных марганцевых руд относится к области производства неорганических химических материалов.

Известен способ получения высших окислов марганца из марганцевых руд путем выщелачивания серной кислотой. При этом выделяют твердый сульфат марганца, который прокаливают при 900°C в парогазовой смеси, содержащей воду и азотную кислоту. Получают оксид марганца с содержанием серы около 1% [1].

Недостатки: низкое качество продукта, необходимо высококоррозионно-стойкое оборудование, процесс экологически грязный.

Известен способ получения оксида марганца путем извлечения из руды в автоклаве в атмосфере кислорода при температуре 250°C и давлении 30 атм. При этом получают кристаллический марганец сернокислый, из которого путем обработки смесью паров азотной кислоты и воды получают оксид марганца, частично загрязненный кремнием, сульфатами, нитратами, щелочноземельными и фосфатами [2].

Недостатки: низкое качество продукта (ЩЗЭ , Sl , S_4^{2-} , N_3^- , P_4^{3-}) необходимы высоко коррозионностойкие материалы, процесс многостадийный и экологически грязный.

Наиболее близким к заявляемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ, основанный на растворении пульпы карбоната марганца в 55%-ной азотной кислоте до pH (0,5-1,0) с последующим осаждением гидроксида марганца (II) 20%-ным раствором аммиака до pH (7,5-8,0) и термической обработкой полученного осадка при (600-650)°C в туннельной печи в течение 4-х ч.

Недостатки: использование дефицитного, дорогого, чистого исходного сырья, концентрированной азотной кислоты, 20%-ного водного раствора аммиака (требующего специального узла приготовления), большие потери марганца за счет недостаточно высокого pH осаждения марганца из раствора (7,5-8,0), высокая температура термообработки, туннельная печь требуют применения ручного труда.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа получения оксида марганца для ферритов, путем использования в качестве исходного сырья доступной и дешевой карбонатной марганцевой руды, осаждение марганца после его выщелачивания технической азотной кислотой ведут газообразным аммиаком до получения основного нитрата марганца с последующей его низкотемпературной термообработкой. При этом обеспечивается непрерывный процесс получения оксида марганца для ферритов, уменьшается расход реагентов на единицу готовой продукции, увеличивается объем готовой продукции с единицы объема аппарата, за счет чего уменьшается энергоемкость производства и удешевляется способ получения оксида марганца, а продукт по чистоте соответствует ТУ на оксид марганца для ферритов (ТУ 6-02-2-952-88). Поставленная задача решается тем, что в способе получения оксида марганца для ферритов растворением сырья, содержащего марганец в азотной кислоте с последующим осаждением аммиаком гидроксидных соединений марганца, их дальнейшей термообработкой, согласно изобретению, в качестве сырья используют марганцевую карбонатную руду, осаждение ведут газообразным аммиаком при pH 8,7-9,0 до получения основного нитрата марганца, а его последующую термообработку проводят при температуре 260-320°C в течение 2-3 ч.

Существенные признаки:

- В качестве сырья используют марганцевую карбонатную руду взамен карбонатного марганца;
- Получают основной нитрат марганца вместо его гидролиза;
- Для осаждения основного нитрата марганца применяют газообразный аммиак вместо его 20% водного раствора;
- Получение основного нитрата марганца газообразным аммиаком проводят при pH 8,7-9,0 вместо 7,5-8,0;
- Термообработку основного нитрата марганца проводят при температуре 260-320°C, вместо 600-650°C;
- Время термообработки составляет 2-3 ч вместо 4-х ч.

Выбор pH осаждения газообразным аммиаком в интервале 8,7-9,0 определяется необходимостью получения основного нитрата марганца. При pH меньше 8,7 образуются гидроксиды марганца, которые налипают на стенку печи при термообработке, а при pH больше 9,0 основной нитрат марганца загрязняется солями Ca, Mg.

Выбор режима термообработки определяется условиями получения оксида марганца. При температуре меньше 260°C нет полного разложения нитрата марганца, а при температуре больше 320°C термообработка неэффективна из-за увеличенного расхода электроэнергии.

Применение газообразного аммиака вместо 20%-ного водного раствора по прототипу дает возможность исключить разбавление раствора и, тем самым, во-первых, получить основной нитрат марганца (вместо гидроксида по прототипу); во-вторых, уменьшить его потери за счет разбавления раствора; в-третьих, увеличить съем готовой продукции с единицы объема аппарата; в-четвертых, уменьшить расход реагента (аммиака) на единицу готовой продукции (8-10%).

Создание pH 8,7-9,0 газообразным аммиаком позволяет повысить выхода готовый продукт марганца на 10-12% за счет уменьшения остаточного содержания марганца в маточном растворе.

Получение гидроксидного соединения марганца в виде основного нитрата (вместо гидроксида марганца (II) по прототипу) позволяет использовать для его термообработки вращающуюся печь. т.к. исключается налипание продукта на стенке печи, характерное при прокатке гидроксида марганца (II). Последнее позволяет упростить процесс, исключить ручной труд за счет автоматизации и механизации загрузки и выгрузки продукта.

Удешевление процесса осуществляется благодаря снижению температуры термообработки до (260-320°C) вместо (600-650)°C по прототипу, за счет термообработки основного нитрата марганца, вместо гидроксида марганца по прототипу (экономия энергоносителя).

Удешевление процесса также осуществляется и за счет уменьшения времени пребывания продукта в печи с 4 ч по прототипу до 2-3 ч по предложенному способу.

Процесс получения оксида марганца осуществляется по непрерывной схеме с использованием следующего аппаратного оформления.

По стандартной схеме в каскаде реакторов извлекали марганец азотной кислотой из карбонатной руды.

В следующем каскаде реакторов, фильтрующих и промывных устройствах получали раствор марганца азотнокислотного очищенного от тяжелых металлов, кремния и алюминия, из которого получали черновой концентрат марганца.

В цепи аппаратов, состоящей из реакторов, осадительной и промывной колонны непрерывно растворяли черновой концентрат марганца в технической азотной кислоте с автоматической регулировкой pH на уровне (0,35-0,45). Раствор пропускали противотоком к газообразному аммиаку, подаваемому через нижнее барботажное устройство осадительной колонны, для осаждения из него основного нитрата марганца. Расход газообразного аммиака регулировали автоматически с контролем по pH на уровне (8,7-9,0). Пульпу через верхний слив осадительной колонны направляли в промывочную колонну и после отмывки пульпу подавали на разделение. Паста основного нитрата марганца непрерывно поступала через бункер и дозирующее устройство во вращающуюся печь для термообработки. Термообработку проводили при температуре (250-320)°C в течение (2-3) ч.

Полученный оксид марганца поступал на фасовку.

Сущность заявляемого способа иллюстрируется примером.

В первый из каскада реакторов поступает пульпа черного концентрата марганца со скоростью 1 кг в пересчете на ион марганца в единицу времени, 42%-ная азотная кислота дозируется в 1-3 реактора каскада со скоростью, обеспечивающей в 4-м реакторе получение раствора марганца азотнокислого с pH (0,35-0,45) и концентрацией иона марганца (90-100) г/дм³. Полученный раствор накапливали в буферной емкости. Раствор марганца азотнокислого из буферной емкости через дозирующее устройство поступает в стандартную осадительную колонну, в которую противотоком через нижнее барботажное устройство подавали газообразный аммиак со скоростью, обеспечивающей поддержание pH на выходе из колонны пульпы на уровне (8,7-9,0).

Пульпу из осадительной колонны направляли через загрузочный узел в промывочную колонну. Противотоком к пульпе подавали обессоленную воду в количестве 2 кг на кг основного нитрата марганца. Суспензия из промывочной колонны поступала на фильтрацию. Фильтрацию проводили непрерывно на емкостном фильтре.

Отжатую пасту направляли через бункер и дозатор во вращающуюся печь для прокалики. Время пребывания продукта в печи 2,0 ч при температуре 260°C. После термообработки продукт анализировали и использовали в качестве исходного сырья для производства ферритов.

Условия получения оксида марганца приведены в таблице.

Условия переработки и качество полученного продукта

№ опыта	Кислота на растворение	Осадитель	pH осадение	Остат. концентр Мп в маточн р-р г/дм	Прямое извлечен на стадии осажден %	Содержание в пасте Са	Темпер термообработ °C	Время термообработки час	Качество продукта ТУ 6-02-2-952-88	Примечание
Прототип	реактивная. 55%	20% воды р-р аммиачн. воды	7,5-8,0	22,0	76	0,036	600-650	40	соответ.	Процесс периодич. осуществления в туннельной печи с ручной загрузкой
1	техническая. 42%	газообразн аммиак	87	12,0	88	0,92	260	2,0	соотв.	Процесс непрерывн. в вращающ печи с механич загрузкой и выгрузк.
2	"	"	"	"	90	0,016	290	"	"	"
3	"	"	"	"	89	0,018	320	"	"	"
4	"	"	8,85	10,0	90	0,015	230	30	не соотв	"
s	"	"	"	9,0	91	0,018	260	"	не соот*	"
f	"	"	"	9,0	90	0,017	320	"	"	"
7	"	"	"	9,5	90	0,016	360	"	"	увеличен расход энергоносителя
8	"	"	9,0	8,0	92	0,014	260	2,0	"	"
9	"	"	"	8,3	92	0,015	290	"	"	"
10	"	"	"	8,2	92	0,014	320	"	"	"